



(18)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2003288222 A

(43) Date of publication of application: 27.08.2003

(51) Int. Cl. C04B 24/04

C04B 23/12, C04B 24/12, C04B 24/14, C04B 24/16, C04B 24/20,
C04B 24/22, C04B 24/26, C04B 24/30, C04B 28/02
// C04B111.74

(21) Application number: 2002041853

(22) Date of filing: 19.02.2002

(71) Applicant: KAO CORP

(72) Inventor: YAMAMURO HODAKA
KOYANAGI KOJI

(54) ADDITIVE FOR HYDRAULIC COMPOSITION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an additive for a hydraulic composition imparting superior fluidity and separation resistance to the hydraulic composition, with superior initial strength development.

SOLUTION: This additive for the hydraulic composition

contains first and second water-soluble low molecular weight compounds selected from the combination of (1) a compound selected from amphoteric surfactants and a compound selected from anionic surfactants, (2) a compound selected from cationic surfactants and a compound selected from anionic aromatic compounds, and (3) a compound selected from cationic surfactants and a compound selected from bromides.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-238222

(P2003-238222A)

(13) 公開日 平成15年8月27日 (2003.8.27)

(61) Int.Cl.⁷
C 04 B 24/04
22/12
24/12
24/14
24/16

類別番号

F I
C 04 B 24/04
22/12
24/12
24/14
24/16

7-23-17(参考)
4 G 0 1 2

審査請求 未請求 請求項の数 7 OL (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特開2002-41853 (P2002-41853)

(71) 出願人 000000018

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(22) 出願日 平成14年2月19日 (2002.2.19)

(72) 発明者 山室 鶴高

和歌山県和歌山市篠1334 花王株式会社研
究所内

(72) 発明者 小柳 幸司

和歌山県和歌山市篠1334 花王株式会社研
究所内

(74) 代理人 100003897

弁理士 古谷 翔 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水硬性組成物用添加剤

(67) 【要約】

【課題】 水硬性組成物に優れた流動性と分離抵抗性を付与できると共に、初期の強度発現にも優れた水硬性組成物用の添加剤を提供する。

【解決手段】 (1) 阴性界面活性剤から選ばれる化合物及びアニオン性界面活性剤から選ばれる化合物、

(2) カチオン性界面活性剤から選ばれる化合物及びアノニオン性芳香族化合物から選ばれる化合物、(3) カチオニン性界面活性剤から選ばれる化合物及び炭化化合物から選ばれる化合物、の組み合わせから選択される第1、第2の水溶性低分子化合物を含有する水硬性組成物用添加剤。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 第 1 の水溶性低分子化合物(以下、化合物(A)という)と化合物(A)とは異なる第 2 の水溶性低分子化合物(以下、化合物(B)という)とを含有し、化合物(A)及び(B)の組合合わせ、(1) 酸性界面活性剤から選ばれる化合物及びアニオン性界面活性剤から選ばれる化合物の組合合わせ、(2) カチオン性界面活性剤から選ばれる化合物及びアニオン性芳香族化合物から選ばれる化合物の組合合わせ、(3) カチオン性界面活性剤から選ばれる化合物及び無機化合物から選ばれる化合物の組合合わせ、から選択される化合物を含有する水硬性組成物用添加剤。

【請求項 2】 さらに高活性減水剤又は高活性 A-E 減水剤を含有する請求項 1 記載の水硬性組成物用添加剤。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 記載の水硬性組成物用添加剤と水硬性粉体とを含有する水硬性組成物。

【請求項 4】 さらに骨材を含有する請求項 3 記載の水硬性組成物。

【請求項 5】 水硬性粉体に対し、化合物(A)と化合物(B)の合計が 0.01 ~ 2.0 質量%である請求項 3 又は 4 記載の水硬性組成物。

【請求項 6】 自己充填性コンクリートとして用いられる請求項 3 ~ 5 何れか記載の水硬性組成物。

【請求項 7】 水中不分離コンクリートとして用いられる請求項 3 ~ 5 何れか記載の水硬性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高流動性を水硬性組成物に付与できる水硬性組成物用添加剤、この添加剤を含有する水硬性組成物、及び硬化組成物に関するものである。更に詳しくは本発明は、土木・建築材料および二次製品材料として使用するコンクリート、モルタル及びセメントベースト等の結晶及び流動性を高め、且つ骨材、セメント、水の材料分離抵抗性に優れた性状を与えることのできる水硬性組成物用添加剤に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】 コンクリートやモルタル等によって代表される水硬性組成物は、土木・建築分野を中心として種々の用途に広く使用されている。一般に水硬性組成物は、セメント等の水硬性粉体と砂、砂利等の骨材を主成分とし、水を添加して混練した後に型枠などに打設され、硬化して、構造要素等として所要の物性を発揮するようになる。打設に際しては、内部に空隙が生ずるのを防止するために、パイプレーラー等によって振動を加えて脱気することも行われている。

【0 0 0 3】 上記の水硬性組成物は、各々密度が異なるため(水 1.0 g/cm³、セメント 3.16 g/cm³ 程度、骨材 2.6 g/cm³ 程度)、振動や流動性が大きくなると材料分離が起こりやすい。ところが、近年、作業性を向上させるために、硬化前の水硬性組成物の流

動性を一般的の水硬性組成物よりも増大させると同時に、材料分離を抑制する目的で増粘剤が添加される。いわゆる高流動水硬性組成物の開発が盛んに行われている。その典型的な例として、自己充填性コンクリート及び水中不分離性コンクリートが挙げられる。これらは、従来のコンクリートに比べて高い流動性、即ちニュートン流動に近い物性を有し、高粘性で材料の分離抵抗性(以下、分離抵抗性と略記することがある)に優れ、パイプレーラー等の振動による詰め固め作業等を必要とせずに、自然に細部まで充填可能なコンクリートである。自己充填性コンクリートは、一般に J I S A 1101 によるコンクリートのスランプフロー値が 50 cm 以上、好ましくは 50 ~ 70 cm 程度のものとされている(高流動コンクリート施行指針、土木学会出版)。

【0 0 0 4】 こうした自己充填性コンクリートにおいては従来から、コンクリートの流動性を高めるために高活性減水剤が用いられ、また分離抵抗性を増加させる手法として増粘剤、特にメチルセルロース(MC)やセドロキシエチルセルロース(HEC)等のセルロース誘導体が使用されている。同様に、水中にコンクリートを打設する場合、水中不分離性コンクリートが使用され、減水剤と共に骨材とモルタルの分離を抑制する目的で増粘剤を添加することが知られている(特許 2 0 0 1 - 2 6 1 4 1 9 号)。現在、増粘剤としては、MC、HEC、ヒドロキシエチルメチルセルロース(HEMC)及びヒドロキシプロピルメチルセルロース(HPMC)等のセルロース誘導体が広く用いられている。

【0 0 0 5】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、高流動水硬性組成物は、未だ十分な実用段階には到っていない。即ち典型的な例として、再び自己充填性コンクリートを例に取ると、MC や HEC 等の増粘剤を使用して、高活性減水剤が添加され、低粘度となっているコンクリートに十分な分離抵抗性を付与するためには、これらの増粘剤を多量に添加する必要があり、コストアップを生ずると共に、セメント等の水硬性粉体の水和反応の抑制、即ち凝結遅延を引き起こすという問題がある。そのため、優れた利点を有することが明らかであるにも拘わらず、建築や土木、特に二次製品への応用は未だ困難な状況にある。

【0 0 0 6】 また、水中不分離性コンクリートの場合、水中施工時の水中落下や浜水暴露によるセメントベースト部の流出を抑制するためには、多めの増粘剤が必要となり、凝結遅延や更には硬化遲延が大なる傾向にある。

【0 0 0 7】 水中不分離性コンクリートを製造、打設する上で、水溶性高分子と無機塗を分けて添加し、施工実験で、所定の材料分離性を得る方法も提案されているが、水溶性高分子を用いても、セルロース誘導体と同様に凝結遅延は避けられず、施工性の低下は免れない(特

開2000-31454号)。

【0008】また、これらセルロース繊維体の添加は粘性と同時に高性能減水剤の流動性を阻害するため、これら増粘剤を添加しない普通コンクリートに比べて高性能減水剤の使用量が多くなる傾向にある。この高性能減水剤の多量添加も繊維混入を引き起こす要因となる。

【0009】このような状況下、水硬性組成物に、纏結遷移や界面活性剤の効果の影響がなく、緩和された流動性と分離抵抗性(あるいは水中での分離抵抗性)、即ち緩和された自己充填性や水中不分離性を付与できると共に、強度、特に初期の強度発現にも緩和された水硬性組成物用添加剤の開発が求められている。本発明の課題は、こうした要請に応えることにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、第1の水溶性低分子化合物(以下、化合物(A)という)と化合物Aとは異なる第2の水溶性低分子化合物(以下、化合物(B)という)とを含有する水中不分離性コンクリート用組成物であって、化合物(A)及び(B)の組合せが、(1)両性界面活性剤から選ばれる化合物及びアニオン性界面活性剤から選ばれる化合物の組合せ、

(2)カチオン性界面活性剤から選ばれる化合物及びアノン性芳香族化合物から選ばれる化合物の組合せ、

(3)カチオン性界面活性剤から選ばれる化合物及び臭化化合物から選ばれる化合物の組合せ、から選択される化合物を含有する水硬性組成物用添加剤に関するものである。また、本発明は、上記本発明の水硬性組成物用添加剤と水硬性粉体とを含有する水硬性組成物に関するものである。該水硬性組成物を硬化させてなる硬化組成物を得られる。

【発明の実施の形態】

【0011】本発明の水硬性組成物用添加剤に用いられる化合物(A)と化合物(B)は、上記(1)～(3)の組み合わせから選ばれるが、化合物(A)の水溶液(20℃での粘度が1.00mPa・s以下のもの)と化合物(B)の水溶液(20℃での粘度が1.00mPa・s以下のもの)を10/50の重量比で混合した水溶液の20℃における粘度が、混合前のいずれの水溶液の粘度よりも高くすることができる、好ましくは少なくとも2倍、より好ましくは少なくとも5倍、更に好ましくは少なくとも10倍、特に好ましくは少なくとも50倍高くすることができますが化合物の組合せを選定することが好ましい。ここで、粘度は、20℃の条件でB型粘度計(Cローター、6r、10gから12r、p.m)で測定されたものをいう。以下、特記しない限り、粘度はこの条件で測定されたものをいう。また、混合はそれぞれの水溶液を50/50の重量比で混合する。

【0012】本発明の水硬性組成物用添加剤においては、化合物(A)及び(B)の水溶液の20℃における

粘度と両者を混合したときの粘度が上記要件を満たしている範囲で、化合物(A)及び(B)の濃度を決めることが好ましく、化合物(A)及び(B)を特定した場合に好ましい範囲を決めることができが、コンクリートに添加する場合の濃度範囲を広く選択できることを考慮して、それぞれが、0.01～5.0质量%の範囲で濃度を決めることができる化合物(A)及び(B)を選ぶことが好ましい。

【0013】化合物(A)及び(B)は、(1)～(3)の何れの場合も、作業性及びスラリー系の分散性の安定性の観点から、それぞれ分子量が1000以下、好ましくは700以下、更に好ましくは500以下、また複合体の場合は質量平均分子量が500未満、好ましくは400以下、更に好ましくは300以下であることが好ましく、下限としては4以上、特に6以上が好ましい。また、化合物(A)の水溶液と化合物(B)の水溶液との混合液も空氣において、水中に、単分子又は集合体・ミセル・液晶等の構造体を形成した状態及びそれらの混在した状態で、水と相分離しないことが好ましい。

【0014】本発明の水硬性組成物用添加剤は、化合物(A)及び(B)の組合せが、(1)両性界面活性剤から選ばれる化合物及びアニオン性界面活性剤から選ばれる化合物の組合せ、(2)カチオン性界面活性剤から選ばれる化合物及びアノン性芳香族化合物から選ばれる化合物の組合せ、(3)カチオン性界面活性剤から選ばれる化合物及び臭化化合物から選ばれる化合物の組合せ、から選択される化合物及び臭化化合物から選ばれる化合物の組合せ、から選ばれる。

【0015】両性界面活性剤から選ばれるものとして、39. ベタイン型両性界面活性剤が好ましく、ドデカン酸アミドプロピルベタイン、オクタデカン酸アミドプロピルベタイン、ドデシルジメチルアミノ酢酸ベタイン等が挙げられ、粘度発現の凝点からドデカン酸アミドプロピルベタインが好ましい。

【0016】アノン性界面活性剤から選ばれるものとして、エチレンオキサイド付加型アルキル硫酸エチル塩界面活性剤が好ましく、PのE(3)ドデシルエーテル硫酸エチル塩、PのE(2)ドデシルエーテル硫酸エチル塩、PのE(4)ドデシルエーテル硫酸エチル塩等が挙げられ、塩はナトリウム塩等の金属塩、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン塩等が挙げられる。なお、PのEはポリオキシエチレンの略であり、()内はエチレンオキサイド平均付加モル数である(以下同様)。

【0017】これらの中でも、スラリーの水相中の固形分濃度が20重量%以下でも効果を発現するドデカン酸アミドプロピルベタインとPのE(3)ドデシルエーテル硫酸エチル塩トリエタノールアミンもしくはPのE(3)ドデシルエーテル硫酸エチルナトリウムの組合

50. わせが好ましい。

【0018】カチオン性界面活性剤から選ばれるものとして、4級塩型カチオン性界面活性剤が好ましく、4級塩型のカチオン性界面活性剤としては、構造中に、10から20個の炭素原子を含む飽和又は不飽和の直鎖又は分岐鎖アルキル基を、少なくてとも1つ有しているものが好ましい。例えば、アルキル(炭素数10~26)トリメチルアンモニウム塩、アルキル(炭素数10~26)ビリジニウム塩、アルキル(炭素数10~26)イミダゾリニウム塩、アルキル(炭素数10~26)ジメチルベンジルアンモニウム塩等が挙げられ、具体的には、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムプロマイド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムメタサルフェート、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、オクタデシルトリメチルアンモニウムプロマイド、クロートトリメチルアンモニウムクロライド、タロートトリメチルアンモニウムプロマイド、水溶化タロートリメチルアンモニウムクロライド、水溶化タロートリメチルアンモニウムプロマイド、ヘキサデシルエチルジメチルアンモニウムクロライド、オクタデシルエチルジメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルプロピルジメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルビリジニウムクロライド、1,1-ジメチル-2-ヘキサデシルイミダゾリニウムクロライド、ヘキサデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド等が挙げられ、これらを2種以上併用してもよい。水溶性と増粘効果の観点から、具体的には、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド(例えば花王(株)製コータミン60W)、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルビリジニウムクロライド等が好ましい。また、増粘性能の濃度安定性の観点から上記のアルキル鎖長の異なるカチオン性界面活性剤を2種以上併用して用いてもよい。

【0019】アニオン性芳香族化合物から選ばれるものとして、芳香環を有するカルボン酸及びその塩、ホスホン酸及びその塩、フルボン酸及びその塩が挙げられ、具体的には、サリチル酸、p-トルエンスルホン酸、フルボサリチル酸、安息香酸、m-スルホ安息香酸、p-スルホ安息香酸、n-スルホフルタル酸、6-スルホイソフルタル酸、p-フェノールスルホン酸、m-キシレン-4-スルホン酸、クメンスルホン酸、メチルサリチル酸、スチレンスルホン酸、クロロ安息香酸等であり、これらは織を形成していく最も良く、これらを2種以上併用してもよい。ただし、薬合体である場合は、重総平均分子量600未満であることが好ましい。

【0020】無機化合物から選ばれるものとして、無機塩が好ましく、NaBr、KBr、MgBr等が挙げられる。

【0021】本発明においては、化合物(A)と化合物(B)とが金合体を形成し易いという観点から、化合物(A)が4級塩型カチオン性界面活性剤から選ばれるも

のであり、化合物(B)がアニオン性芳香族化合物から選ばれるものである組合せが特に好ましい。この組合せでは、それぞれが濃厚な水溶液でも粘性が低く、また、コンクリート中の骨材滑り粉分濃度が1.0重量%以下でも優れた粘性を発現し、また、それぞれが濃厚な水溶液でも粘性が低く、添加時の作業性からも好ましい。この組み合わせでは、低い添加量でコンクリートの材料分離抵抗性を達成することができる。

【0022】また、化合物(A)がアルキル(炭素数10~26)トリメチルアンモニウム塩であり、化合物(B)が芳香環を有するフルボン酸塩である組み合わせが特に好ましく、コンクリートの水相中の有効分濃度が1.0重量%以下でも効果を発現する。特に、これらの中でも硬化遲延を経こない織点から、化合物(B)としてはトルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、クメンスルホン酸、スチレンスルホン酸又はこれらの塩が好ましく、特に、p-トルエンスルホン酸又はその塩が好ましい。

【0023】本発明に係る水硬性組成物用添加剤として、化合物(A)と化合物(B)とを併用することで優れた材料分離抵抗性が得られると同時に織延性が小さいのは、以下の理由によると考えられる。すなわち、本発明の化合物(A)と化合物(B)との組み合わせでは、両者を混合した時に、水相中に短時間で巨大なミセル金合体を均一に形成し、このミセル金合体により、高い粘弹性がバインダーとしての役割を担うペーストに付与されるため、優れた材料分離抵抗性を有するコンクリートが製造できると考えられる。また、一般的のセロロース調滑体は織性の高い水溶基を多数有しているためセメントの水和に必要なカルシウムイオンと結合し、セメント粒子の水和反応を抑制する。これに対し、本発明の化合物(A)と化合物(B)との組み合わせによって形成されるミセル金合体は、織的的にはほぼ中和されているため織性の高い官能基を分子中に含まない。そのため、カルシウムイオンを捕捉することなく、セメント粒子の水和反応を抑制しないと考えられる。

【0024】化合物(A)として阴性界面活性剤から選ばれるものを、化合物(B)としてアニオン性界面活性剤から選ばれるものを使用する場合や、化合物(A)としてカチオン性界面活性剤から選ばれるものを、化合物(B)としてアニオン性芳香族化合物から選ばれるもの又は奥化化合物から選ばれるものを使用する場合は、各化合物単独の濃厚な水溶液でも粘性が低いので、コンクリート系への添加前の水溶液の濃度を好ましくは1.0重量%以上、より好ましくは2.0重量%以上、更に好ましくは3.0重量%以上、最も好ましくは4.0重量%以上にしておくことにより、骨材タンクを小型化できる等の生産性を向上することができる。水への溶解性の観点から、濃度の上限は5.0重量%以下が好ましい。

【0025】本発明の水硬性組成物用添加剤は、減水剤

を含有することが好ましく、一般的の減水剤のはが、高性能減水剤、高性能A/B系減水剤が好ましい。高性能減水剤および高性能A/B系減水剤（以下、高性能減水剤等という）として、ナフタレン系（花王株式会社：マイティ150）、メラミン系（花王株式会社：マイティ160V-2）、ポリカルボン酸系（花王株式会社：マイティ300、NMB製：レオビルドS-P、日本触媒社製：アクアロックFC-600、アクアロックFC-900）が挙げられる。これら高性能減水剤等としては、化合物（A）および化合物（B）と共に存した時に、コンクリートの粘性および分散性に及ぼす影響が小さいという観点から、ポリカルボン酸系が好ましい。

【0026】高性能減水剤等の使用量としては、水硬性粉体に対して合計で、1～5重量%，更に1～3、0重量%が好ましい。

【0027】上述した化合物と高性能減水剤等とを含有する水硬性組成物用添加剤が添加される水硬性粉体とは、水和反応により硬化する物性を有する粉体のことであり、セメント、石膏等が挙げられる。好ましくは普通ボルトランドセメント、高ピーライトセメント、中磨セメント、早強セメント、超早強セメント等のセメントであり、またこれらに高炉スラグ、フライアッシュ、シリカフューム、石粉（硫酸カルシウム粉末）等が添加されたものでもよい。なお、これらの粉体に骨材として、砂、砂及び砂利が添加されて最終的に得られる水硬性組成物が、一般にそれぞれモルタル、コンクリートなどと呼ばれている。

【0028】また前述のように、これらの水硬性組成物の中で高い機動性を有し、しかも分離抵抗性に優れた物性を有するものを自己充填性のあるものと呼ぶが、骨材として分離しやすい砂利などを添加するコンクリートでは、特にこの物性が重要な意味を持つ。こうした物性を備えるコンクリートは自己充填性コンクリートと称されているが、本発明は種々の水硬性組成物の中でも、特にこの自己充填性コンクリートにおいてその効果が發揮される。そして、このような本発明の効果は、水中不分離性コンクリートにおいては、材料分離抵抗や水中での強度を著しく向上させる。

【0029】本発明に係る水硬性組成物用添加剤には、本発明の性能に支障がなければ他の成分、例えば、A系剤、遷延剤、流動化剤、早強剤、促進剤、起泡剤、発泡剤、保水剤、セルフレベリング剤、消泡剤、防錆剤、着色剤、防腐剤、ひび割れ抑制剤、膨張剤（材）、高分子エマルション、染料、顔料、その他界面活性剤、グラスファイバー、鋼纖維、などの1種又は2種以上を併用することも可能である。

【0030】本発明の水硬性組成物用添加剤は、化合物（A）および化合物（B）の合計（有効分）が、水硬性粉体に対して、0.01～2.0重量%，更に0.1～1.0重量%，特に0.4～5重量%となるように用いるの

が好ましい。

【0031】本発明の水硬性組成物用添加剤は、化合物（A）および化合物（B）の質量比（有効分比）が、 $(A)/(B) = 9.0/1.0 \sim 1.0/9.0$ 、更に6.0/4.0～4.0/6.0であることが増粘性の面から好ましい。

【0032】本発明の水硬性組成物用添加剤には、セルロース誘導体、ポリアクリル酸ポリマー、ポリエチレンオキシド、ポリビニールアルコール、ガム系多糖類、微生物発酵多糖類等の他の増粘剤を併用することもできる。

【0033】更に、本発明における水硬性組成物用添加剤の水硬性組成物への添加は、水溶液または粉末のどちらの状態でも可能であり、又その添加時期は、水硬性粉体とのドライブレンド、混練水への溶解など水硬性組成物の混練り前であってもよく、また水硬性組成物の混練り時、即ち水硬性粉体への注水と同時にしくは注水直後から水硬性組成物の混練終了までの間に添加することも可能である。さらには、一旦練り上がった水硬性組成物に後から添加することも可能である。また、一時に全量添加する方法、あるいは巡回に分割して添加する方法のどちらを採用することもできる。

【0034】特に、化合物（A）および化合物（B）については、コンクリート製造時の材料添加順序において、化合物（A）又は（B）は任意の順番で混合できる。

【0035】本発明の水硬性組成物は、更に骨材を含有することができる。骨材は、粗骨材および細骨材特に普通コンクリートで使用されるものであれば使用できる。骨材の配合量は特に規定はないが、水硬性組成物1.0～0.1中に粗骨材2.5～4.0 t、細骨材2.5～4.5 tのが好適である。

【0036】本発明の化合物（A）および化合物（B）の組み合せを、カチオン性界面活性剤から選ばれるものとアニオン性芳香族化合物又は臭化化合物から選ばれるものの組み合せとしてコンクリートを製造する場合には、その添加時期は同時に又は別々のいずれでも可能だが、セメント粒子の水和反応を制御できる。搅拌時の巻き込み気泡を抑制する観点から、アニオン性芳香族化合物又は臭化化合物を先に添加し、後からカチオン性界面活性剤を添加するのが好適である。

【0037】本発明の水硬性組成物を硬化させて得られる硬化組成物は、例えば以下のように用いられる。自己充填性コンクリートは、一般に大型で複雑な形状の構造物や過密鉄筋が施された部材等に使用される外に、通常の屋外の施工現場と比較して、コンクリート施工の作業空間が狭い場合や労働環境の劣悪な場合にも適用される。自己充填性コンクリートとして用いられる水硬性組成物を硬化させてなる硬化組成物について、具体的な施工用部材としての例を挙げると、上述の条件に該当する

紙、パルコニ、紐、繩り、スラブ等のRC造やRC造筋材、アンカレイジ鋼棒、主塔や塔等の鋼製構造物、ケーソン、立坑、トンネルの二次施工と管路施設および水製品の場合、ボックスカルバート等の新規製品に適用し、機械動や無機動での製造が可能となる。また、水中不分離コンクリートでは、凝結遅延がなく水中不分離性が得られるので、水中における機の主塔基礎や橋脚下部への応用が挙げられる。

【0038】

【発明の効果】本発明によれば、水硬性組成物に優れた *10

*流動性と分離抵抗性を行なでき、強度を向上させる添加剤が得られる。本発明の添加剤により、従来にない高流動性水硬性組成物が得られ、特に本発明の添加剤は、自己充填性コンクリートや水中不分離性コンクリートに適用に使用される。

【0039】

【実施例】下記表1に示される化合物(A)、(B)及び比較品を用いて、以下の実験を行った。

【0040】

【表1】

	記号	化合物
化 合 物 A	A-1	ベキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド (商品名:コーミン80W、花王(株)製)
	A-2	ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド (商品名:コーミン80W、花王(株)製)
	A-3	ドデシルアミドビスヘタイン (商品名:アントール20AB、花王(株)製)
化 合 物 B	B-1	アートリエンスルホン酸Na
	B-2	ナリル酸Na
	B-3	m-キシレン-4スルホン酸Na
	B-4	NaBzr
	B-5	POE(2)アリルエーテル硫酸エチルNa (商品名:エマーレ-27C、花王(株)製)
比 較 品	1	ジシセタノール (商品名:ROSIN-30000、復興化學工業(株)製)
	2	ゼオキシチルセルロース (商品名:HEC-QP100M、ユニオンカーバ社製)
	3	ゼオキシブリューチルセルロース (DSIA、MSG-20)
	4-1	PVA(水)ビニルアセト酸、市販品、縮化度66.84%、 重合度2400
	4-2	カラセトリム(市販品、試薬1級)

【0041】実施例1-1～1-4及び比較例1-1
表2に示す配合条件で、100Lの強制二軸ミキサーを用いて、セメント(C)、細骨材(S)、粗骨材(G)を投入し空練りを10秒行い、化合物(B)を含む練り水(W)を加え30秒間攪拌した後、化合物(A)を添加し40Lのコンクリートを90秒間混練りした。製造したコンクリートを練板に排出し、以下に示す試験法にしたがってスランプ値、振動分離抵抗性試験、1日強度、及び硬化時間について測定した。なお、比較例1-1では化合物の添加を行わなかった。

【0042】

【表2】

W/C (%)	単位量(kg/m ³)				空氣 (%)
	W	C	S	G	
68	170	260	782	1146	4.6

【0043】表2中の使用材料は以下の通りである。

水(W)：水道水

セメント(C)：普通ポルトランドセメント、市販品、密度3.16 g/cm³

細骨材(S)：紀ノ川産川砂：吾津産山砂=1:1、乾燥密度2.57 g/cm³、粗粒率2.67

粗骨材(G)：高知県鳥羽山産石灰砕石、乾燥密度2.71 g/cm³、粗粒率7.03、最大寸法2.0 mm

【0044】1.スランプ：JIS A 1101によるスランプ値(cm)

【0045】2.振動分離抵抗性試験：直径15 cm×高さ30 cmの円柱型枠に、表1に示す配合条件で上記の通り製造したコンクリートを投入した後、テーブルバイブレーター上に設置し固定する。振動条件6.0 Hz(繰り1.5 G、繰り0.22 G)で、30秒間振動をかけた後、型枠の上面に分離したペースト層(骨材が沈降して存在していない層)の厚みを測定した。評価基準は下記の通りである。

◎: 1 cm以下

△: 1 cm超2 cm以下

△: 2 cm繊3 cm以下

×: 3 cm超

【0046】3. 硬化時間: JIS A 6204のブロクター貫入抵抗試験による凝結時間の測定を行った。

評価基準(始発時間)は下記の通り。

*○: 7時間未満
△: 7時間以上9時間未満
×: 9時間以上
【0047】

* 【表3】

	化合物(A)		化合物(B)		スランプ値(cm)	撹動分離率%	硬化時間	
	種類	量%	種類	量%				
実験例	1-1	A-1	0.01	B-1	0.01	7.5	○	○
	1-2	A-1	0.3	B-1	0.3	7.0	△	○
	1-3	A-1	0.4	B-3	0.4	6.5	●	○
	1-4	A-1	0.15	B-1	0.3	7.5	●	○
		A-2	0.15					
比較例	1-1	—	—	—	—	7.5	×	○

表3中の量%は有効分量% (対セメント量)である。

【0048】実験例2-1~2-1-6

表1の化合物を用いて、自己充填性コンクリートについて試験した。すなわち、表4に示す配合条件で、1.00 Lの複数回繰り返す用いて、セメント(C)、細骨材(S)、粗骨材(G)を投入し密練りを10秒行い、高性能減水剤(表5)及び化合物(B)を含む練り水(W)を加え30秒間攪拌した後、化合物(A)を添加し4.0 Lのコンクリートを90秒間混練りした。製造したコンクリートを3キサ一中で5分間静置した後、15秒間攪拌を行い、練板に拂出し、以下に示す試験法にしたがってスランプフロー値、分離抵抗性、自己充填性、1日強度、及び硬化時間について測定した。結果を表6に示す。

【0049】尚、高性能減水剤及び化合物(A)は、製品中に水が含まれる為に、製品中に含まれる水の量を計算し、水道水と合計して表4の配合量(1.70 L)となるように配合した。高性能減水剤の添加量はスランプフロー値が6.0~6.5 cmになるよう調整した。

【0050】比較例2-1~2-7

表6の組み合わせで化合物を添加又は添加せずにコンクリートを製造し、実験例2-1等と同様の評価を行った。なお、比較例2-1~2-4では、セメントに比較品の化合物を予めドライブレンドした後、実験例と同様の条件でコンクリートを製造し、同様の評価を行った。結果を表6に示す。

【0051】

【表4】

W/C (%)	単位量(kg/m ³)				空気 (%)
	W	C	S	G	
4.0	170	350	810	862	4.8

【0052】表4中の使用材料は以下の通りである。

水(W): 水道水

セメント(C): 普通ポルトランドセメント、市販品、密度3.16 g/cm³細骨材(S): 紀ノ川産川砂: 富津産山砂=1:1、表乾密度2.57 g/cm³、細粒率2.57粗骨材(G): 高知県島形山産石灰砕石、表乾密度2.71 g/cm³、粗粒率7.03、最大寸法2.0 mm

【0053】1. スランプフロー値: JIS A 1101によるスランプフロー値(cm)に準じる。

【0054】2. 自己充填性: 流動動コンクリート施行指針(土木学会基準)、IV試験方法(充填装置を用いた潤滑通過性試験方法)に基づいて評価した。ボックス形容器を充填装置として用い、流动摩擦は摩擦係数2を使用した。評価基準は下記の通り。

◎: 充填高さが3.20 mm以上

○: 充填高さが3.00 mm以上3.20 mm未満

△: 充填高さが2.50 mm以上3.00 mm未満

×: 充填高さが2.50 mm未満

【0055】3. 1日強度: JIS A 1108の圧縮強度試験による1日強度の測定を行った。評価基準は下記の通りである。

○: 5 N/mm²以上△: 3 N/mm²以上5 N/mm²未満×: 3 N/mm²未満

【0056】4. 硬化時間: JIS A 6204のブロクター貫入抵抗試験による凝結時間の測定を行った。評価基準(始発時間)は下記の通りである。

○: 6時間以上7時間未満

△: 7時間以上9時間未満

×: 9時間未満

【0057】

【表5】

番	高性能減水剤	
	品名	説明
1	ポリカルボン酸系EO付加物 (商標名:マイティ3030、花王(株)製)	
2	メラミンスルホン酸ホルマリン結合物 (商標名:マイティ150V-2、花王(株)製)	
3	ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン結合物 (商標名:マイティ150、花王(株)製)	

* (0059)

〔表6〕

* 10

実験番号	高性能減水剤	化合物(A)		化合物(B)		スランプフローケー (cm)	自己充填性	1日強度	硬化時間
		種類	重量%	種類	重量%				
2-1	1	A-1	0.3	B-1	0.3	62.0	◎	○	○
2-2	3	A-1	0.3	B-1	0.3	64.5	○	○	○
2-3	1	A-1	0.3	B-1	0.15	63.5	○	○	○
2-4	2	A-1	0.1	B-1	0.15	65.0	○	○	○
2-5	1	A-1	0.1	B-1	0.1	62.5	○	○	○
2-6	3	A-1	0.1	B-1	0.1	64.5	△	○	○
2-7	1	A-1	0.8	B-2	0.4	60.0	◎	○	○
2-8	1	A-1	0.2	B-3	0.2	60.5	◎	○	○
2-9	1	A-1	0.15	B-4	0.15	63.5	○	○	○
2-10	1	A-2	0.3	B-1	0.4	65.0	◎	○	○
2-11	1	A-2	0.1	B-1	0.1	59.5	○	○	○
2-12	1	A-2	0.2	B-3	0.1	62.5	○	○	○
2-13	3	A-3	0.2	B-5	0.2	63.5	○	○	○
2-14	1	A-1	0.3	B-1	0.3	64.0	○	○	○
		比較品1	0.05						
		A-1	0.15	B-4	0.3	61.5	◎	○	○
		A-2	0.15						
2-15	1	比較品1	0.02	—	—	60.5	×	×	△
2-2	1	比較品1	0.5	—	—	67.0	○	×	×
2-3	—	比較品2	0.02	—	—	63.5	×	×	△
2-4	1	比較品2	0.5	—	—	65.5	○	×	×
2-5	1	A-1	0.5	—	—	65.5	×	○	○
2-6	1	—	—	B-1	0.5	65.5	×	△	○
2-7	1	—	—	—	—	62.5	×	○	○

表6中の重量%は有効分重量% (セメント重量)である。

〔0059〕実施例3-1～3-12

表1の化合物を用いて水中不分離性コンクリートについて試験を行った。すなわち、表7に示す配合条件で、10.0Lの強制二輪モキサ-を用いて、セメント(C)、細骨材(S)、粗骨材(G)を投入し空練りを10秒行い、高性能減水剤及び化合物(B)を含む練り水(W)を加え30秒間攪拌した後、化合物(A)を添加し2分間練りした。この40Lのコンクリートについて、以下に示す試験法にしたがって、粗面物質量(SS)および圧縮強度(7日強度)の測定を行った。その結果を表8に示す。

〔0060〕 1-1 と、実施例3-1～3では、メラミン系分散剤(マイティ150V-2、花王(株)製) 粒度%

(セメント重量)を併用した。また、実施例3-1～3では、比較品1をセメントに平均ドライブレンドした。

〔0061〕 なお、高性能減水剤は「マイティ3000S」(ポリカルボン酸系ポリエーテル、花王(株)製)を用い、「土木学会、水中不分離性コンクリート設計施工指針(案)、コンクリートのスランプフローエストラクチャ」によるスランプフローケー値が65～60cmとなる量で添加した。

〔0062〕 比較例3-1～3-8

表8の組み合わせで化合物を添加又は添加せずにコンクリートを製造し、実験例3-1等と同様の評価を行った。結果を表8に示す。なお、比較例3-1～3-4では、セメントに比較品の化合物を予めドライブレンドした後、実験例と同様の条件でコンクリートを製造し、同様の評価を行った。

【0063】

【表7】

W/C (%)	a/a (%)	単位量(kg/m ³)				空気 (%)
		W	C	S	G	
50.0	45.0	200	400	741	937	4.5

$$a/a = [S/(S+G)] \times 100 \text{ (容積率)}$$

【0064】表7中の使用材料は以下の通りである。

水(W)：水道水

セメント(C)：普通ポルトランドセメント、市販品、密度3.16 g/cm³

骨材(S)：千葉県斜面産山砂、表乾密度2.62 g/cm³

kg/cm³、粗粒率6.57

粗骨材(G)：高知県鳥羽山産石灰砕石、表乾密度2.71 g/cm³、粗粒率7.03、最大寸法20 mm

【0065】1. 比較物質(S-S)：(土木学会、水中不分離性コンクリート設計施行指針(案)、水中不分離性コンクリートの水中分離強度試験方法(案)に基づいて評価した。評価基準は以下の通りである。

◎：1.6%以下

○：1.6%超3.0%以下

△：3.0%超6.0%以下

×：6.0%超

【0066】2. 圧縮強度：水中作製および気中作製(熟齡7日)「土木学会、水中不分離性コンクリート設計施行指針(案)」、水中不分離性コンクリートの圧縮強度試験用水中作製供試体の作り方(案)に基づいて評価した。

【0067】

【表8】

	化合物(A)		化合物(B)		著性溶 解水剤 重量%	SS (mg/l)	7日強度 (N/mm ²)	
	種類	重量%	種類	重量%			水中	水中
表 8	3-1	A-1	0.8	B-1	0.8	2.5	◎	26.7 29.6
	3-2	A-1	0.8	B-1	0.8	2.5	◎	25.1 28.1
	3-3	A-1	0.1	B-1	0.1	2.0	○	21.2 23.6
	3-4	A-1	0.8	B-2	0.4	2.1	○	23.1 25.6
	3-5	A-1	0.2	B-3	0.2	1.8	○	22.4 26.5
	3-6	A-1	0.2	B-4	0.2	2.0	○	21.1 23.5
	3-7	A-2	0.3	B-4	0.4	2.1	◎	25.3 26.0
	3-8	A-2	0.3	B-1	0.4	3.0	○	25.0 26.1
	3-9	A-2	0.2	B-3	0.1	2.0	○	22.6 25.1
	3-10	A-3	0.8	B-5	0.2	2.0	○	22.0 24.5
	3-11	A-1	0.3	B-1	0.3	2.5	◎	24.9 27.6
	比較品1		0.2	—	—	—	—	—
比 較 品	3-12	A-1	0.45	B-1	0.8	2.5	◎	26.5 29.6
		A-2	0.45	—	—	—	—	—
	3-1	比較品1	2.0	—	—	4.0	○	12.7 14.6
	3-2	比較品1	0.1	—	—	2.5	×	— 21.2
	3-3	比較品2	2.0	—	—	4.0	△	11.6 12.9
	3-4	比較品3	2.0	—	—	3.5	△	11.8 13.1
	3-5	A-1	0.5	—	—	0.8	×	— 22.9
	3-6	—	—	B-1	0.8	0.7	×	— 23.0
	3-7	—	—	—	—	0.8	×	— 23.4
	3-8	比較品A-1	3.0	比較品B-2	0.5	3.5	○	10.9 12.2

表8中の質量%は有効分量% (対セメント質量) である。

また、7日強度の「—」は測定不能を意味する。

【0068】表8から明らかのように、実験例3-1～30、A-1～12は、水中での材料分離抵抗性に優れると同時に

(c) 7日後の水中作製供試体の強度発現も同時に遅れた結果が示されている。これに対し比較例2-1では、材料分離抵抗性を得るために所定の添加量を加えると、凝結遲延を引き起こし十分な強度が得られない。また、比較例3-2では凝結遲延性を回避するために添加量を減らしてしまうと材料分離抵抗性は得られず、これが原因で均一なコンクリートが詰まった供試体が得られずに強

度測定不可となった。比較品の強度低下の原因として高性能減水剤の多分散性も一因として挙げられる。

【0069】上記から明らかのように、本発明によれば、水中での高い材料不分散性を保ち、且つ凝結遲延性が小さく、高性能減水剤の流動性が阻害されない水中不分散性コンクリート用組成物が提供される。

フロントページの続き

特許登録番号	発明の種別	請求項	摘要
C 0 4 B 24/20		C 0 4 B 24/20	F-1
24/22		24/22	R
24/25		24/25	R
24/30		24/30	C
28/02		28/02	
// C 0 4 B 111:74		111:74	F-2-3-4 (参考)

Fターム(参考) AG012 MG08 PB09 PB14 PB16 PB20
PB21 PB22 PB24 PB25 PB31
PB35 PC03 PC08 PC11 PC12